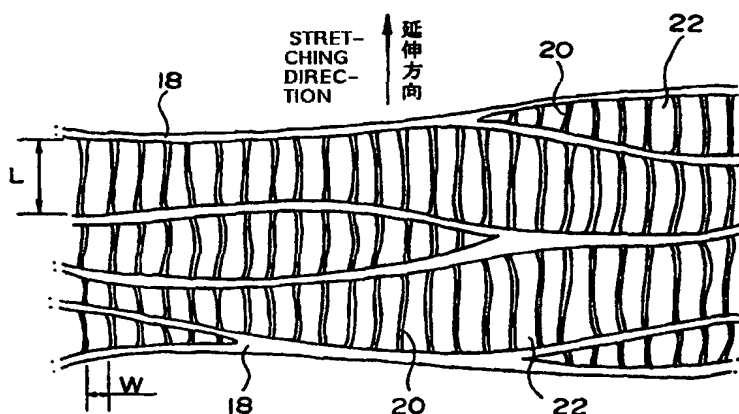


(51) 国際特許分類6 B01D 69/08, 69/12	A1	(11) 国際公開番号 WO99/46034 (43) 国際公開日 1999年9月16日(16.09.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01245 (22) 国際出願日 1999年3月15日(15.03.99) (30) 優先権データ 特願平10/63648 1998年3月13日(13.03.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 上西理玄(UENISHI, Masamoto)[JP/JP] 吉田完爾(YOSHIDA, Kanji)[JP/JP] 福島則明(FUKUSHIMA, Noriaki)[JP/JP] 藤木浩之(FUJIKI, Hiroyuki)[JP/JP] 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 中央技術研究所内 Hiroshima, (JP) 三十尾久仁夫(MISOO, Kunio)[JP/JP] 柴田規孝(SHIBATA, Noritaka)[JP/JP] 〒440-8601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1-2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi, (JP)		(74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.) 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: COMPOSITE HOLLOW FIBER MEMBRANE AND ITS MANUFACTURE

(54)発明の名称 複合化中空糸膜およびその製造方法



(57) Abstract

A composite hollow fiber membrane excellent in divisional accuracy and high in transmission flow rate and used as a filter for treating water of a household water purifier and industrial water filtration module and for filtrating dust in the air, wherein three layers or more of three-dimensional net structure membranes having a plurality of micro-holes formed by a stacked lamella and a micro-fibril connected to the stacked lamella are laminated in order and a dense layer which is thinner than the outermost and innermost layers and in which the averaged hole diameter of the micro-holes is smaller than the averaged hole diameter of the micro-holes in the outermost and innermost layers is provided as an intermediate layer positioned between an outermost layer and an innermost layer.

(57)要約

本発明は、家庭用浄水器、工業用水濾過モジュール等の水処理用、空気中のダスト濾過用フィルタ等として用いられ得る中空糸膜である。本発明の中空糸膜は、スタックドラメラと、そのスタックドラメラと結合したマイクロフィブリルにより形成された微細孔を複数有する三次元網目構造の膜が、3層以上積層した複合化中空糸膜である。しかも、その最外層と最内層の間に位置する中間層として、最外層および最内層よりも薄く、かつ、微細孔の平均孔径が最外層および最内層の微細孔の平均孔径よりも小さい緻密層を有する。この中空糸膜は、分画精度が高く、しかも、高い透過流量も実現する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ			TR	トルコ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー		南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国	RU	ロシア		

明 細 書

複合化中空糸膜およびその製造方法

技術分野

本発明は、家庭用浄水器、工業用水濾過モジュール等の水処理用、空気中のダスト濾過用フィルタ等として用いられ得る中空糸膜に関するものである。

本出願は日本国への特許出願（特願平 10 - 63648 号）に基づくものであり、当該日本出願の記載内容は本明細書の一部として取り込まれるものとする。

背景技術

浄水若しくは廃水処理またはエアーフィルタ等に微多孔質膜が広く使用されている。

微多孔質膜としてはこれまでに数多くの提案がなされている。

例えば、日本国公開特許公報（A） 昭 57 - 66114 号には、中空糸膜の長軸方向に配向したマイクロフィブリルと、中空糸膜の長軸方向に配向したラメラ積層結晶（スタックドラメラ）の結節部とで形成されるスリット状微細孔が複数形成されたポリエチレン製微多孔質中空繊維膜が示されている。

しかし、このポリエチレン製微多孔質中空繊維膜は、透水量こそ大きいものの、分画特性が不十分であった。

また、日本国特許公報（B2） 平 3 - 70539 号には、微多孔質膜をエチレンービニルアルコール系共重合体で被覆した親水化ポリエチレン製の微多孔質膜が示されている。

しかし、この微多孔質膜では、高い透水量を維持しつつ分画特性を高めることができない。

さらに、日本国特許公報（B2） 昭 62 - 44046 号、日本国公開特許公報（A） 昭 62 - 269706 号には、大きさの異なるスリット状微細孔の形成された複数の膜を積層した複合化中空糸膜が示されている。

しかし、これらの複合化中空糸膜の透水量は実用上、不十分なものである。

このような不具合を解決するものとして、国際公開WO 95/19219には、分離機能を担う微細孔の孔径の小さな緻密層と、補強機能を担う微細孔の孔径の大きな支持層とからなるポリオレフィン製複合微多孔質膜が示されている。より具体的には、①中空糸膜の外側に緻密層、内側に支持層を配置した二層構造膜、②中空糸膜の内側に緻密層、外側に支持層を配置した二層構造膜、③中空糸膜の最内層および最外層に支持層、中間に緻密層を配置した三層構造膜が開示されている。

しかしながら、①中空糸膜の外側に緻密層、内側に支持層を配置した二層構造膜においては、中空糸膜の外側から処理水を供給する場合に、緻密層に濁度粒子がすぐに目詰りし易く、濾過寿命が短いものであった。

②中空糸膜の内側に緻密層、外側に支持層を配置した二層構造膜においては、①の二層構造膜よりは濾過寿命を長くすることができるものの、分画精度（分画粒子に対する阻止率）の点で実用上不十分であった。一般に、複合微多孔質膜の製造において、複合未延伸中空繊維を紡糸する際に、繊維内側の熔融ポリマーはその繊維外側の熔融ポリマーよりも冷却が遅延する。さらに、中空繊維の中空部の放熱がされにくく、繊維内側は、冷却不十分になり易い。その為、内側の熔融ポリマーは、伸張応力（粘性に比例した応力）を十分に受けずにポリマー分子鎖が結晶化し、繊維軸方向への配向秩序度合いが乱れた状態で結晶化しやすい。このような乱れた結晶配向状態の未延伸中空繊維に対して延伸処理を施すと、延伸後の微細孔寸法（特にフィブリル間隔）が厚み方向に不均一になることから、緻密層の分画精度が低下してしまうと考えられる。

③中空糸膜の最内層および最外層に支持層、中間に緻密層を配置した三層構造膜であっても、その複合未延伸中空繊維を紡糸する過程にて、緻密層に相当する未延伸層部が外側に比べて冷却遅延しやすく、繊維軸方向に対して結晶配向秩序度合いが乱れた状態で結晶化しやすい。この状態で延伸処理を施すと、延伸後の微細孔寸法（特にフィブリル間隔）が厚み方向に不均一になりやすく、分画特性の低下が生じやすい。また、各支持層の厚みが厚くなる場合に、支持層のフィブリル長やフィブリル間距離が、層の厚み方向に不規則になり易く、

支持層におけるフィブリル間隔の狭い部分に濁度粒子が目詰りし易い。

発明の開示

本発明は前記課題を解決するためになされたもので、目詰りが起きにくくて濾過寿命が長く、高い透過流量と高い分画特性を共に発揮し、水濾過および空気濾過に適した中空糸膜およびその製造方法を目的とするものである。

本発明者等は鋭意研究をした結果、濾過寿命や分画精度は、膜全体の空孔率を75 vol%以上とした上で、支持層、緻密層に均一に近い寸法の微細孔を形成することで改善され、この改善には緻密層を中間に配置する三層以上の構造の中空糸膜が適することを見出した。

本発明の複合化中空糸膜は、スタックドラメラと、該スタックドラメラと結合したマイクロフィブリルにより形成された微細孔を複数有する三次元網目構造の膜が、3層以上積層した複合化中空糸膜であって、最外層と最内層の間に位置する中間層として、最外層および最内層よりも薄く、かつ、微細孔の平均孔径が最外層および最内層の微細孔の平均孔径よりも小さい緻密層を有するものである。

この際、複合化中空糸膜全体としての空孔率が75 vol%以上であるものが望ましい。

最外層および最内層の樹脂の等温結晶化時間 τ_s と、緻密層の樹脂の等温結晶化時間 τ_p が次式を満足するものが望ましい。

$$1 < \tau_p / \tau_s < 100$$

また、最外層および最内層は、その各平均マイクロフィブリル長が0.5～10 μm 、平均マイクロフィブリル間隔が0.1～0.6 μm のものが望ましい。

同様に、緻密層は、その平均マイクロフィブリル長が0.2～5 μm 、平均マイクロフィブリル間隔が0.02～0.3 μm のものが望ましい。

また、支持層となる最外層および最内層は、その各厚さが5～50 μm の範囲内にあるものが望ましく、同様に、緻密層は、その層厚が3～15 μm であるものが望ましい。

さらに、親水性重合体からなる被覆層が形成され、マイクロフィブリルが複数本ずつ結束しているものも望ましい。

また、初期透水量が $25.0 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{r} \cdot \text{KPa})$ 以上であることが望ましい。

本発明の複合化中空糸膜の製造方法は、同心円状に配設された3つ以上の吐出口を有するダイから結晶性溶融ポリマーを共押出しし、3層以上の積層構成の複合未延伸中空繊維を紡糸し、これを総延伸倍率を5倍以上に延伸することを特徴とするものである。

ここで、結晶性溶融ポリマーを共押出しして、結晶配向度 f_c が $0.8 \sim 0.99$ の最外層および最内層（支持層）と、結晶配向度 f_c が $0.2 \sim 0.75$ の中間層（緻密層）を有する複合未延伸中空繊維を紡糸し、これを延伸することが望ましい。

このような本発明によると、その中空糸膜は、分画精度が高く、これを水濾過に用いた場合、十分な菌分画特性を発揮する。しかも、同時に高い透過流量も実現することができる。また、積算透過流量が実用上、十分大きく、目詰りにくく、膜モジュールの長寿命化や少ない膜面積でのモジュール設計が可能である。

特に、親水化处理された複合化中空糸膜であると、水濾過膜として適している。

また、特定の等温結晶化時間を有する樹脂材料を用いて複合化中空糸膜を製造することにより、結晶の配向度、大きさを制御でき、緻密層および支持層に形成される微細孔を所望の大きさとし、安定して透水性と分画精度を共に向上させることができる。

特に、初期透水量を $25.0 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{r} \cdot \text{KPa})$ 以上とすることにより、濾過寿命をさらに向上させることができる。

また、本発明の製造方法によれば、上述した複合化中空糸膜を容易に製造することができ、特に、結晶配向度を特定範囲内に調整することにより、上述した高性能な複合化中空糸膜が安定して得られる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の複合化中空糸膜の一例を示す部分斜視図である。

図 2 は、複合化中空糸膜を構成する層の拡大平面図である。

図 3 は、層構成の一例を説明するための側断面図である。

図 4 は、層構成の一例を説明するための側断面図である。

図 5 は、親水化处理された複合化中空糸膜を構成する層の拡大平面図である。

図 6 は、微細孔の平均孔径の測定方法を示す平面図である。

図 7 は、ラテックス粒子直径に対する阻止率のグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の複合化中空糸膜は、三次元網目構造の膜が少なくとも 3 層以上積層した中空糸膜であり、最も内側に位置する最内層と、最も外側に位置する最外層と、それらの間に位置する中間層とからなる。中間層が 1 層であれば全部で 3 層構成となり、中間層が 2 層以上であれば 4 層以上の構成となる。本発明においては、最内層および最外層が共に支持層であり、中間層として緻密層を有することを必須とする。したがって、中間層が 1 層であれば、図 1 に示すように、複合化中空糸膜 10 は最外層 12 と最内層 14 と緻密層 16 の 3 層構成となる。

各層は、それぞれ、ポリアミド等の種々の熱可塑性樹脂からなり、中でもポリオレフィンからなるものが好適である。例えば、結晶化度が高く分枝の少ない高密度ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、ポリ 4 メチルー 1 ペンテン、ポリ 3 - メチルブテン - 1、ポリフッ化ビニリデン等およびこれらの混合物が挙げられる。

ポリエチレンの密度は、Japanese Industrial Standard (JIS) K 6 7 6 0 に示される測定法で、 0.955 g/cm^3 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 0.960 g/cm^3 以上である。密度が 0.955 g/cm^3 未満では延伸による微細孔の形成が困難となり好ましくない。

アイソタクティックポリプロピレンとしてはタクティシティが 96% 以上のものが好ましく、ポリ 4 メチルー 1 ペンテンとしては、密度が $0.830 \sim 0.$

835 g/cm³のものが好ましい。このような密度、立体規則性を有するものであると、後述する結晶配向度 f_c を特定範囲内に満足させやすくなる。

支持層と中間層は、紡糸温度、紡糸ドラフトを共通にすることが必要であり、同種材料を使用することが望ましいが、必ずしも限られるものではない。使用するポリマーに依存するが、例えば紡糸温度 170～270℃、ドラフト比 100～600 の条件範囲から最適な条件を選定することができる。

また、支持層と中間層とは、熔融粘性の 1 つの指標となるメルトフローインデックス (MI : ASTM D-1238) が同一であることが望まれる。メルトフローインデックスとしては、0.1～50 g/10min であることが好ましく、0.3～15 g/10min の範囲がより好ましい。0.1 g/10min 未満であると、熔融粘度が高過ぎるので、賦形が難しく、微細孔が形成された中空糸膜の成形が困難である。他方、50 g/10min を超えると、熔融粘度が低過ぎて賦形が不安定になりやすい。

適用され得るポリマーのうち、例えば高密度ポリエチレンとして具体的には、支持層用ポリマーとしては、「サンテック B 161」(旭化成製)(メルトフローインデックス 1.3 g/10min、密度 0.966 g/cm³)、「高密度ポリエチレン 310 E」(出光石油化学製)(メルトフローインデックス 1.2 g/10min、密度 0.965 g/cm³)、「高密度ポリエチレン HB 530」(三菱化学製)(メルトフローインデックス 0.35 g/10min、密度 0.965 g/cm³) を挙げることができる。

緻密層用ポリマーとしては、「高密度ポリエチレン ニポロハード 5110」(東ソー製)(メルトフローインデックス 0.90 g/10min、密度 0.960 g/cm³)、「高密度ポリエチレン S 160 S」(旭化成製)(メルトフローインデックス 0.80 g/10min、密度 0.962 g/cm³)、「E 220 R」(チッソ製)(メルトフローインデックス 0.65 g/10min、密度 0.960 g/cm³) を挙げることができる。

本発明における各層には、紡糸した未延伸の中空糸膜が延伸されることにより、微細孔が多数形成されている。すなわち、熔融紡糸した未延伸糸に延伸処理を施すことにより、応力が構造的に弱い非結晶部分に集中し、スタックドラ

メラ間に開裂が生じ、同時に、スタックドラメラの一部も剥離し、これらが集合してマイクロフィブリルが形成される。このようにして、図2に示すように、延伸方向に沿った多数のマイクロフィブリル20, 20, ...と、これが結合しているスタックドラメラの18, 18, ...の結節部との間にスリット状の微細孔22, 22, ...が形成される。

通常、微細孔22の孔径、即ち大きさは、マイクロフィブリル20の長さ（スリット状微細孔長辺の長さ、またはスタックドラメラ間距離に相当する）Lの平均値と、マイクロフィブリル間隔Wの平均値の2つのパラメータによって表現されている。

中空糸膜による濾過においては、透過流量は主としてマイクロフィブリルの長さLに依存し、マイクロフィブリルが長いほど、透過流量は多くなる。他方、分画精度は主としてマイクロフィブリル間隔Wに依存し、マイクロフィブリル間隔が狭い方が分画精度を高めることができる。

本発明の複合化中空糸膜においては、最外層および最内層として比較的大きな孔径の微細孔の形成された支持層を配置し、中間層として比較的小さな孔径の微細孔の形成された緻密層を配置して濾過性能を高めることにより、高い透過流量と高い分画精度を共に発揮させるものである。

すなわち、本発明においては、緻密層に形成される微細孔についての平均マイクロフィブリル長と平均マイクロフィブリル間隔は、支持層に形成される微細孔についての平均マイクロフィブリル長と平均マイクロフィブリル間隔よりもそれぞれ小さい。

本発明の複合化中空糸膜においては、延伸処理前と延伸処理後においてその層厚はほとんど変わらないものとして考えることができ、支持層としては、その各層厚は、5～50 μm の範囲内にあるものが望ましい。層厚が5 μm 未満であると、外圧耐久性に乏しくなり、変形しやすくなってしまう。他方、50 μm よりも厚いと、紡糸過程の際、外層部においても厚み方向に冷却遅延が生じやすく、厚さ方向に結晶配向秩序度合いの乱れが生じやすくなり、延伸後においても微細孔の寸法が厚さ方向にわたって不規則になりやすい。このように本発明の複合化中空糸膜においては、支持層の厚みが従来からあるものよりも薄いも

の、3層以上の多数層構成となっているから、 $50\mu\text{m}$ 以下であっても、複合化中空糸膜として十分な耐つぶれ強度を有している。

緻密層の層厚は、支持層の層厚よりも薄くなければならない。緻密層の層厚を支持層の層厚よりも薄くすることにより、透過流量を高め、濾過寿命を向上させることができる。そのような緻密層の層厚としては、 $3\sim 15\mu\text{m}$ が好ましい。 $3\mu\text{m}$ よりも薄いと安定して溶融紡糸することが難しく、 $15\mu\text{m}$ よりも厚いと、複合化中空糸膜としての透過流量が不足するからである。

支持層において、その平均マイクロフィブリル長は $0.5\sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、平均マイクロフィブリル間隔は $0.1\sim 0.6\mu\text{m}$ が好ましい。マイクロフィブリル長が $0.5\mu\text{m}$ 未満であったり、マイクロフィブリル間隔が $0.1\mu\text{m}$ 未満であると、複合化中空糸膜全体の透過流量が不足してしまう。他方、マイクロフィブリル長が $10\mu\text{m}$ よりも長いと中空糸膜の延伸後の破断伸度が不足しやすい。また、マイクロフィブリル間隔が $0.6\mu\text{m}$ よりも広い場合も機械的強度が不足しやすい。

緻密層においては、その平均マイクロフィブリル長は $0.2\sim 5\mu\text{m}$ が好ましく、平均マイクロフィブリル間隔は $0.02\sim 0.3\mu\text{m}$ が好ましい。マイクロフィブリル長が $0.2\mu\text{m}$ 未満であったり、マイクロフィブリル間隔が $0.02\mu\text{m}$ 未満であると、緻密層の濾過抵抗が大きくなり複合化中空糸膜全体の透過流量が不足してしまう。他方、マイクロフィブリル長が $5\mu\text{m}$ よりも長いと緻密層の機械的強度が不足しやすく、マイクロフィブリル間隔が $0.3\mu\text{m}$ よりも広いと複合化中空糸膜として分画精度が低下しやすい。

複合化中空糸膜の濾過流量向上については、支持層の微細孔マイクロフィブリル長を長くし、緻密層の厚みを薄くすることが効果的である。

尚、本発明において、そのマイクロフィブリル長、マイクロフィブリル（束）間隔は、例えば次のようにして測定することができる。

まず、測定する多孔質膜をその延伸方向に沿って極薄切片として切り出してサンプルとし、透過型電子顕微鏡を用いてこのサンプルを 6500 倍にして画像処理装置に取り込む。そして、図6に示すように、取り込んだ画像に対して、一定ピッチ（例えば、 $0.052\mu\text{m}$ ）で走査線を n 本引く。この際、各走査線毎に、微細孔22上の線分の長さ、例えば、 a_1 、 a_2 、 a_3 、…を合計する

(距離総和)。各走査線においても、同様に、例えば、 b_1 、 b_2 、 b_3 、 \dots を合計する。このとき、微細孔 2 2 上の線分の長さ（マイクロフィブリル長またはマイクロフィブリル（束）間隔）を測定できないもの、例えば微細孔 2 2' については除外してよい。また、各走査線が通過した微細孔 2 2, 2 2, \dots の数を求める（数総和）。例えば、図 6 中、1 本目の走査線では 5 個、2 本目の走査線では 6 個、 n 本目の走査線では 6 個となる。そして、距離総和を数総和で除する（距離総和／数総和）。この測定において、走査線の走査方向が延伸方向に垂直であれば、マイクロフィブリル（束）間隔が求まり、走査線の走査方向と延伸方向が平行であれば、マイクロフィブリル長が求まる。

中間層としては、緻密層を 1 層形成するばかりでなく、例えば、図 3 に示すように、最外層 1 2 と最内層 1 4 の間に緻密層 1 6 を 2 層形成したり、または、図 4 に示すように、最外層 1 2 と最内層 1 4 の間に、緻密層 1 6 と、支持層と緻密層の中間の特性を有する層 1 7 を形成してもよく、最外層 1 2 よりも外側に、最外層 1 2 よりも緻密な層を形成しない限り、種々のパターンの 4 層以上の層構成を採用することができる。

本発明の複合化中空糸膜は、3 層構成もしくは 4 層以上の構成からなるものであって、濾過機能を最も発揮する緻密層を中間層として位置付けたものである。従来の 2 層構成の複合化中空糸膜であって、緻密層が最外層に配置されたものであると目詰りし易いが、本発明の複合化中空糸膜であると緻密層が最外層に配置されないで、目詰りしにくい。また、従来の 2 層構成の複合化中空糸膜であって、緻密層が最内層に配置されたものであると、結晶配向度を所定範囲内に制御することが困難で、緻密層に形成される微細孔寸法が不均一となり（孔径分布が広く）、分画精度が低くなるものであった。しかし、本発明のものであると、緻密層が中間層として配置されていることから、最内層よりも外側に位置するので、紡糸時の緻密層の冷却速度が速くなり、配向度秩序が向上し、結晶配向度が安定化する。その結果、形成される微細孔の孔径が均一になり（孔径分布が狭く）、分画精度が向上する。

上述してきたように、3 層以上の層数で構成することにより、支持層および緻密層とも、結晶配向秩序度合い及び制御が容易になるので、微細孔制御が可

能となり、濾過寿命と分画精度を共に向上させることができる。

複合化中空糸膜は、内径が $50 \sim 5000 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。内径が $50 \mu\text{m}$ 未満では中空糸膜内部の圧力損失が大きくなり、実用上好ましくない。また、 $5000 \mu\text{m}$ より大きい場合には、中空糸膜の集積度が低下するため、単位容積当りの透水能が著しく低下する。

全膜厚は $5 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $30 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲である。全膜厚が $5 \mu\text{m}$ 未満では機械的強度が弱く、中空糸の扁平化変形が生ずる。また、 $200 \mu\text{m}$ より大きい場合には、高い透水性が得られにくくなる。

本発明の複合化中空糸膜は、その空孔率が $75 \text{ vol}\%$ 以上であることがきわめて望ましい。

空孔率を $75 \text{ vol}\%$ 以上とすることにより、濾過寿命を長くすることができる。

さらに、初期の膜透過流量（透水量）を高めることにより、好ましくは、初期透水量を $25.0 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{r} \cdot \text{KPa})$ 以上とすることにより、濾過寿命をさらに向上させることができる。初期透過流量（透水量）は、本発明の複合化中空糸膜の構造において、その支持層の微細孔のマイクロフィブリル長をより長くし、緻密層の厚さを薄くすることにより、より向上する。

本発明の複合化中空糸膜は例えば次のようにして製造される。

同心円状に配設された三つ以上の環状吐出口を有する中空糸製造用ダイを用い、結晶性熔融ポリマーを共押出しし、冷却、巻き取って、最内層および最外層と緻密層を含む中間層が積層された構成の複合未延伸中空繊維（未延伸糸）を作製する。

この際、紡糸条件として、支持層用ポリマー（最外層、最内層用ポリマー）及び緻密層用ポリマー（中間層用ポリマー）をそれぞれ単独で押出して冷却した場合に、支持層用ポリマーからなる未延伸中空繊維の結晶配向度 f_c が $0.8 \sim 0.99$ 、緻密層用ポリマーからなる未延伸中空繊維の結晶配向度 f_c が $0.2 \sim 0.75$ となるように設定することが望ましい。結晶配向度 f_c が大きく、 1.0 に近いほど、ラメラ結晶集合体が繊維軸方向に配向している秩序度合いが高く、繊維軸方向での統計的なラメラ集合体の大きさが大きくなり、延伸にお

いて繊維軸方向にマイクロフィブリル長を長くすることができる。

したがって、このような結晶配向度をもつ複合未延伸中空繊維に延伸処理を施すことにより、比較的大きな微細孔を有する支持層と、小さな微細孔を有する緻密層とを備えた複合化中空糸膜とすることができ、高い透水性能と高い分画特性を共に発揮することができる。

ここで述べた結晶配向度について説明する。

未延伸中空繊維の繊維軸方向と、結晶の a , b , c の 3 軸とのなす角をそれぞれ α , β , γ とすると、結晶軸の繊維軸方向に対する配向度を表す結晶配向度は次のように定義される。

$$f_a = (3 \langle \cos^2 \alpha \rangle - 1) / 2 \quad \cdots \quad (1)$$

$$f_b = (3 \langle \cos^2 \beta \rangle - 1) / 2 \quad \cdots \quad (2)$$

$$f_c = (3 \langle \cos^2 \gamma \rangle - 1) / 2 \quad \cdots \quad (3)$$

ここで例えば $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ は次式で与えられる。

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\psi_{h00}) \sin^2 \psi_{h00} \cos \psi_{h00} \cos^2 \theta_{h00} \psi_{h00} d\psi_{h00}}{\int_0^{\pi/2} I(\psi_{h00}) \cos \psi_{h00} d\psi_{h00}}$$

ここで、 $I(\psi_{h00})$ は $(h00)$ 面回析のデバイリングに沿った強度分布を表し、 θ_{h00} は $(h00)$ 面回析のブラッグ角である。 ψ_{h00} は、 $(h00)$ 面回析のデバイリングに沿った方位角である。

微結晶の 3 軸が直交するときは次式 (4) が満たされる。

$$f_a + f_b + f_c = 1 \quad \cdots \quad (4)$$

ポリエチレン未延伸繊維の場合、 c 軸が繊維軸方向に配向しているので、 (200) 反射 ($2\theta = 24.0^\circ$)、 (020) 反射 ($2\theta = 36.3^\circ$) からの方位角方向の強度分布を求め、 f_a , f_b を計算し、式 (4) を用いて f_c が求まる。

複合未延伸中空繊維を作製した後、延伸処理を施して開孔処理を行ない多孔質構造膜とする。延伸処理は室温での冷延伸と、加熱下での熱延伸の二段延伸、

または熱延伸をさらに多段に分割して行なう多段延伸が望ましい。

冷延伸、熱延伸の方法は周知の多孔質化方法を用いればよいが、総延伸倍率（冷延伸倍率×熱延伸倍率）を5以上とすることが望ましく、5.5～15倍であればより好ましい。延伸倍率を5倍以上とすることによって膜全体の空孔率を75 vol%以上とすることができ、初期透水量、積算透水量を増加させることができる。延伸倍率が15倍を超える場合、中空糸膜の伸度が実用に満たなく適さない。

また熱延伸の変形速度は、用いるポリマーによって最適条件が異なるが、0.01～10 min⁻¹の範囲で行うことが好ましい。0.01 min⁻¹より小さい場合、未延伸糸の糸切れが生じ易く、10 min⁻¹よりも大きいと上記空孔率を達成しにくいので不適切である。

更に必要に応じて、得られた延伸糸の応力を緩和し、寸法安定性を得るために、この膜を定長下、または少し弛緩させた状態で熱セットを行い、応力緩和を行うことが好ましい。熱セットを効果的に行うためには、熱セット温度は融点を超えぬ範囲で延伸温度より高い温度にて行なう。

こうして3層以上の層からなる複合化中空糸膜が得られる。

本発明においては、支持層用溶融ポリマー、緻密層用溶融ポリマーがダイから吐出され、伸長応力下、冷却される過程においては、溶融ポリマー分子鎖の分子運動性低下（溶融粘性の増加）と分子鎖の折り畳み結晶成長（ラメラ結晶の成長）が競合し合う。冷却進行と共にこの二つの現象が平衡に達した状況で複合未延伸中空繊維中の結晶配向度（ラメラ結晶の配向秩序度合い）が決まるものと考えられる。

本発明において、等温結晶化時間 τ とは、等温下、分子鎖が球晶へと結晶化し、球晶が成長し、隣接する球晶どうしがぶつかり合って成長がストップする時点を終点としたとき、この終点に至る迄の時間の1/2を云う。

本発明の複合未延伸中空繊維の結晶構造は、ラメラ結晶が繊維軸方向にスタックした形態であり、等温結晶化時の球晶構造ではないが、この結晶化時間 τ が分子鎖の折り畳み結晶成長の速さを定量化する一つの指標となる。複合未延伸中空繊維におけるラメラ結晶の配向度が大きいほど秩序のあるラメラ結晶集

合体の大きさが大きい。本発明は、このラメラ結晶の大きさが、延伸後のマイクロフィブリル長の大きさに対応することを見い出したことによりなされたもので、上述のラメラ結晶の大きさに関する条件を満たすことにより、延伸後の中空糸において、支持層のマイクロフィブリル長を緻密層のマイクロフィブリル長よりも長くさせることができる。

詳細はまだ明らかでないが、分子鎖の熱運動のしやすさが反映されているものと思われるが、伸長応力下での結晶成長過程においては、ラメラ結晶配向度、ラメラ結晶の大きさは、等温結晶化時間 τ が短いポリマーほど大きくなる傾向が見られる。

したがって、緻密層用ポリマーの結晶化時間 τ_p が支持層用ポリマーの結晶化時間 τ_s よりも長くなる ($\tau_p / \tau_s > 1$) ように各層のポリマーを選定することにより、緻密層におけるラメラ結晶の大きさが支持層のラメラ結晶の大きさよりも小さくなる。よって、緻密層におけるマイクロフィブリルの長さが支持層のマイクロフィブリルの長さよりも短くなり、その結果、緻密層における微細孔は支持層の微細孔よりも小さくなる。したがって、透水性と分画精度を共に向上させることができる。

但し、 $\tau_p / \tau_s > 100$ となるほど急速に結晶化するポリマーを支持層に用いると、支持層の厚みを前述のように設定しても厚み方向に配向秩序が乱れる為に、延伸後の微細孔寸法も不均一になりやすく、このようなポリマー選定は不適切である。

上述した複合化中空糸膜は、エアーフィルタやミストフィルタとしてはそのまま使用に供することができるが、水濾過膜として用いる場合は、微細孔表面を親水性高分子で被覆し、水に対して濡れやすくしておくことが望ましい。

すなわち、上記複合化中空糸膜のスタックドラメラの結節部とマイクロフィブリルの表面に、親水性重合体からなる被覆層を形成する。

親水性重合体としては、エチレンを20モル%以上および親水性モノマーを10モル%以上含む共重合体が好ましい。これら共重合体は、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、グラフトコポリマー等いずれのタイプの共重合体であってもよい。共重合体に占めるエチレン含量が20モル%未満では、共重

合体は複合化中空糸膜に対して親和性が弱く、十分に親水性重合体からなる被覆層を形成することが困難となり好ましくない。

この親水性共重合体を重合する際に使用する親水性モノマーとしては、例えばビニルアルコール、(メタ) アクリル酸及びその塩、ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ) アクリル酸エステル、ビニルピロリドン、アクリルアミド等のビニル化合物を挙げることができる。これら親水性モノマーが一種以上含まれていればよいが、特に好ましいモノマーとしてビニルアルコールを挙げることができる。

具体的な親水性重合体としてはエチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニルの加水分解物などを用いることができる。

また、この親水性共重合体は、エチレン及び親水性モノマー以外の第三成分を一種以上含んでいてもよく、そのような第三成分としては、例えば酢酸ビニル、(メタ) アクリル酸エステル、ビニルアルコール脂肪酸エステル、ビニルアルコールのフォルマル化物若しくはブラチール化物等を挙げることができる。

親水性共重合体の溶媒としては、水混和性有機溶剤であることが好ましく、その具体例としては、水、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール等のアルコール類、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これら溶剤は単独でも用い得るが、水との混合物が、親水性共重合体に対する溶解性が強いので、より好ましい。

また、親水性共重合体を被覆した中空糸膜を乾燥するに際して用いる溶剤の蒸気含有雰囲気を作りやすさ、すなわち、溶剤の蒸気圧の低さ、人体に対する低毒性の点から、沸点100℃未満のアルコール類、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等と水の混合系溶剤を用いることが特に好ましい。

水混和性有機溶剤と水との混合割合は、その複合化中空糸膜への浸透性を阻害せず、共重合体の溶解を低下させない範囲であればよく、用いられる共重合体の種類によっても異なるが、有機溶剤としてエタノールを用いる場合、エタ

ノール／水の割合は、90／10～30／70（vol％）の範囲であることが好ましい。

親水性共重合体溶液の濃度は、0.1～10重量％程度、好ましくは0.5～5重量％の範囲である。濃度が0.1重量％未満の溶液で親水化处理したものは親水性共重合体の均一な被覆を行うことが難しく、10重量％を超えると溶液粘度が大きくなり過ぎ、この溶液で親水化处理すると、複合化中空糸膜の微細孔が共重合体で閉塞されてしまう。

被覆する方法としては従来から知られている親水性重合体溶液に複合化中空糸膜を浸漬し、引き上げた後、加熱乾燥により溶媒を蒸発乾燥する方法が適用できる。その場合、同じ濃度の共重合体溶液に2回以上浸漬処理を行ってもよく、濃度の異なる溶液に浸漬を2回以上行ってもよい。

浸漬処理を行う親水性共重合体溶液の温度は、高い程その粘度が低下し、複合化中空糸膜への溶液の浸透性が向上し好ましいが、安全面からその溶液の沸点以下であることが好ましい。

浸漬処理時間は、用いる複合化中空糸膜の膜厚、微細孔サイズ、空孔率により異なるが、数秒～数分の範囲とするのが好ましい。

親水性共重合体の被覆量は親水化处理前の複合化中空糸膜に対して重量換算で3～30重量％の範囲が好ましい。親水性共重合体の被覆量が3重量％未満であると、水との親和性が乏しく、膜への通水性が不足し、一方、親水性共重合体の被覆量が30重量％を超えて多くなると共重合体による微細孔の閉塞などが起こりやすく、かえって透水性が低下しやすい。

この親水化处理を行うことによって水濾過用に適した複合化中空糸膜を得ることができる。このような親水化处理したものであると、その親水性は恒久的に親水性を発揮する。

また、この親水化处理を行なうと、図5に示すように、ミクロフィブリルは複数本づつ結束してミクロフィブリル束21になり、微細孔22はスリット状から楕円状となる。

この親水化处理を施した複合化中空糸膜においては、緻密層における微細孔の大きさに関し、ミクロフィブリル束間の平均距離Daが0.02～0.6 μmで

あることが好ましく、 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。マイクロフィブリル束間の平均距離 D_a が $0.6 \mu\text{m}$ を超える場合は、分画精度が不足しやすく、 D_a が $0.02 \mu\text{m}$ よりも小さくなる場合は、複合化中空糸膜全体の透過流量が実用上、不足しやすく、好ましくない。

同様に、支持層における微細孔の大きさに関し、マイクロフィブリル束間の平均距離 D_b は $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 D_b が $0.1 \mu\text{m}$ 未満なる微細孔からなる支持層を有する中空糸膜では水透過速度が低下する傾向にあり、他方、 D_b が $1 \mu\text{m}$ を超える場合、中空糸膜の機械的強度が低下する傾向にある。

また、支持層中におけるマイクロフィブリル長 M は、 $0.4 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.7 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。マイクロフィブリル長 M が $0.4 \mu\text{m}$ 未満の微細孔をもつ支持層を有する中空糸膜では水透過速度が低下する傾向にあり、マイクロフィブリル長 M が $10 \mu\text{m}$ を超える場合、中空糸膜の機械的強度が低下する傾向にある。

本発明の複合化中空糸膜であると、粒子直径 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ のポリスチレンラテックス標準粒子についての阻止率（即ち、分画精度）を90%以上とすることができる。

また、本発明の複合化中空糸膜であると、水道水の水濾過用に用いた場合、膜両面の差圧が98 KPaであるときに、初期透水量が $25.0 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{KPa})$ 以上とすることができ、また、透水量が初期値の50%に低下するまでに膜を通過した積算流量が $35.0 \text{ L} (\text{m}^2 \cdot \text{KPa})$ 以上とすることができ、連続通水時の目詰まりが起こりにくく、十分な濾過寿命を発揮するものである。

実施例

〔実施例1～4〕

支持層用ポリマーとして高密度ポリエチレン（「サンテックB161」旭化成製：メルトフローインデックス $1.3 \text{ g} / 10\text{min}$ 、密度 $0.966 \text{ g} / \text{cm}^3$ ）、緻密層用ポリマーとして高密度ポリエチレン（「ニポロンハード5110」東ソー

製：メルトフローインデックス0.90 g/10min、密度0.960 g/cm³)を用いた。

これらの高密度ポリエチレンを偏光顕微鏡に取り付けたホットステージ上で150℃にて融解し、次いで50℃/minの速度で125℃まで急速に冷却し、125℃で等温結晶化過程を観察した。偏光子と検光子をクロスニコルとし、視野内の明るさを露出計で測定しながら明るさが一定になるまでの過程を記録した。この記録から結晶化誘導期間を除く、成長過程の時間を求め、結晶化時間 τ を割り出した。

支持層に用いるポリマー「サンテックB161」では、 $\tau=100\text{ sec}$ 、緻密層に用いるポリマー「ニポロンハード5110」では、 $\tau=200\text{ sec}$ であった。

同心円状に配設された三つの環状吐出口を有する中空糸製造用ノズルの最内層、最外層吐出口に支持層用熔融ポリマーを、中間に位置する吐出口に緻密層を担う熔融ポリマーを供給し、ポリマーの温度を170℃に保ちながら吐出口から押出した後、冷却し、ドラフト比650で巻き取りを行い複合未延伸中空繊維を作製した。次いで、結晶配向秩序を向上させる為に、この複合未延伸中空繊維を115℃下、12時間放置し、熱アニールを行った。

この紡糸条件を決定するに当たっては、予め、同一の紡糸温度、冷却条件、ドラフト比で支持層用ポリマー、緻密層用ポリマーを単独紡糸し、得られた未延伸中空繊維に対してX線回析装置（「型式RU200」理学電機製）にて結晶配向秩序度合い測定を行い、表3に示すような所定の結晶配向秩序度合いになっていることを確認しておいた。

そして、アニール後の複合未延伸中空繊維を室温下、冷延伸を行った後、110℃で熱延伸を行い、三層構造の複合化中空糸膜を得た。

次いで、エチレンービニルアルコール共重合体（「ソアノールDC32」日本合成化学製）をアルコール／水混合溶媒に溶解させた溶液（溶質濃度0.8 wt%）に、得られた複合化中空糸膜を浸し、中空糸膜を引き上げながら65℃で乾燥し溶媒を蒸発させ、親水化処理された複合化中空糸膜を作製した。

この複合化中空糸膜について、空孔率、初期エアフラックス、初期透水量を

測定した。また、実施例1～3について分画精度を測定し、結果を図7中に線A（実施例1）、線B（実施例2）、線C（実施例3）で示した。さらに、この中空糸膜の微細孔に樹脂を充填後、繊維軸に沿った膜断面を切り出し、膜断面を走査型電子顕微鏡で観察し、支持層の厚み、緻密層の厚み、各層の平均微細孔寸法（マイクロフィブリル長、マイクロフィブリル間隔）を計測した。また、目詰まり度合いの指標として、連続通水試験を行った。

〔実施例5〕

支持層用ポリマーとしてアイソタクティックポリプロピレン（「ハイポールC J 700」三井化学製：密度 0.91 g/cm^3 、MI：3.0、アイソタクティシティ98%）を用い、緻密層用ポリマーとして「FINA3230B HOMOPOLYMER」（FINA社製）（密度 0.905 g/cm^3 、MI：1.6、アイソタクティシティ97%）を用いた。

同心円状に配設された三つの円管状吐出口を有する中空糸製造用ノズルの最内層、最外層吐出口に支持層用溶融ポリマーを、中間に位置する吐出口に緻密層を担う溶融ポリマーを供給し、ポリマーの温度を 190°C に保ちながら吐出口から押出した後、冷却し、ドラフト比200で巻き取りを行い複合未延伸中空繊維を作製した。

次いで、結晶配向秩序を向上させる為に、この複合未延伸中空繊維を 135°C 下、12時間放置し、熱アニールを行った。

アニール後の複合未延伸中空繊維を室温下、1.6倍で冷延伸を行った後、 130°C で熱延伸を行い、三層構造の複合化中空糸膜を得た。

次いで、エチレンービニルアルコール共重合体（「ソアノールDC32」日本合成化学製）をアルコール／水混合溶媒に溶解させた溶液（溶質濃度 $0.8\text{ wt}\%$ ）に、得られた複合化中空糸膜を浸し、中空糸膜を引き上げながら 65°C で乾燥し溶媒を蒸発させ、親水化処理された複合化中空糸膜を作製した。

この膜に対して空孔率、初期エアフラックス、初期透水量を測定した。さらに、この中空糸膜の微細孔に樹脂を充填後、繊維軸に沿った膜断面を切り出し、膜断面を走査型電子顕微鏡で観察し、支持層の厚み、緻密層の厚み、各層の平均微細孔寸法（マイクロフィブリル長、マイクロフィブリル間隔）を計測した。ま

た連続通水試験も行った。

中空糸膜の評価結果を表 1～3 にまとめた。

〔比較例 1〕

実施例 1～4 と同一の高密度ポリエチレンを用い、同心円状に配設された二つの環状吐出口を有する中空糸製造用ノズルの外層吐出口に支持層用熔融ポリマー（サンテック B 1 6 1）を、内層吐出口に緻密層用熔融ポリマー（ニポロンハード 5 1 1 0）を供給し、ポリマーの温度を 1 7 0℃に保ちながら吐出口から押出した後、冷却し、ドラフト比 6 5 0 で巻き取りを行い複合未延伸中空繊維を作製した。次いで、結晶配向秩序を向上させる為に、この複合未延伸中空繊維を 1 1 5℃下、1 2 時間放置し、熱アニールを行った。

アニール後の複合未延伸中空繊維を室温下、冷延伸を行った後、1 1 0℃で熱延伸を行い、二層構造の複合化中空糸膜を得た。

次いで、エチレンービニルアルコール共重合体（「ソアノール D C 3 2」日本合成化学製）をアルコール／水混合溶媒に溶解させた溶液（溶質濃度 0. 8 w t %）に、複合化中空糸膜を浸し、中空糸膜を引き上げながら 6 5℃で乾燥し溶媒を蒸発させ、親水化処理済の複合化中空糸膜を作製した。

この膜に対して空孔率、初期エアフラックス、初期透水量を測定した。また、分画精度を測定し、図 7 中に線 D で示した。また、膜断面を走査型電子顕微鏡で観察し、支持層の厚み、緻密層の厚み、各層の平均微細孔寸法（マイクロフィブリル長、マイクロフィブリル間隔）を計測した。また連続通水試験を行った。

なお、複合化未延伸繊維の状態では、各層の結晶配向度 f_c 値を直接求めることはできないが、各層のポリマーを単独で未延伸繊維に紡糸し（ドラフト比 1 0 0～7 0 0）、次いで、冷、熱延伸した後の微細孔を電子顕微鏡で観察した結果と複合化中空糸膜の微細孔観察を対応づけると、本複合化中空糸膜の緻密層は、実質的にドラフト比 1 5 0 に相当することがわかった。そこで、このドラフト比における緻密層の結晶配向度 f_c 値を単独紡糸品の結晶配向度 f_c 値から推測し、表 3 に示した。

〔比較例 2〕

実施例 1～4 と同一の高密度ポリエチレンを用い、同心円状に配設された二

つの環状吐出口を有する中空糸製造用ノズルの内層吐出口に支持層用溶融ポリマー（サンテック B 1 6 1）を、外層に位置する吐出口に緻密層を担う溶融ポリマー（ニポロンハード 5 1 1 0）を供給し、ポリマーの温度を 1 7 0℃に保ちながら吐出口から押出した後、冷却し、ドラフト比 6 5 0 で巻き取りを行い複合未延伸中空繊維を作製した。

次いで、結晶配向秩序を向上させる為に、この複合未延伸中空繊維を 1 1 5℃で 1 2 時間放置し、熱アニールを行った。

アニール後の複合未延伸中空繊維を室温下、冷延伸を行った後、1 1 0℃で熱延伸を行い、二層構造の複合化中空糸膜を得た。

次いで、エチレンービニルアルコール共重合体（「ソアノール D C 3 2」日本合成化学製）をアルコール／水混合溶媒に溶解させた溶液（溶質濃度 0. 8 w t %）に、複合化中空糸膜を浸し、中空糸膜を引き上げながら 6 5℃で乾燥し溶媒を蒸発させ、親水化処理済の複合化中空糸膜を作製した。

この膜に対して空孔率、初期エアフラックス、初期透水量を測定した。また、膜断面を走査型電子顕微鏡で観察し、支持層の厚み、緻密層の厚み、各層の平均微細孔寸法（マイクロフィブリル長、マイクロフィブリル間隔）を計測した。連続通水試験を行い、積算通水量を測定し、中空糸膜の評価結果を表 1 ～ 3 にまとめた。

〔比較例 3, 4〕

高密度ポリエチレン（「Hizex 2200J」三井石油化学製、MI : 5. 5 g / 10min）を用い、紡糸温度を 1 5 7℃、ドラフト比 2 5 0 0 にて単層膜からなる未延伸中空繊維を作製した。

この中空繊維を 1 1 1℃で 1 6 時間放置し、熱アニールを行った。

アニール後の未延伸中空繊維を室温下、冷延伸を行った後、1 1 0℃で熱延伸を行い、単層構造の中空糸膜を得た。

ここで、熱延伸変形速度を比較例 3 では 2. 6 / min、比較例 4 では 2. 2 / min とした。

次いで、エチレンービニルアルコール共重合体（「ソアノール D C 3 2」日本合成化学製）をアルコール／水混合溶媒に溶解させた溶液（溶質濃度 0. 8 w

t %) に、各中空糸膜を浸し、中空糸膜を引き上げながら 65℃ で乾燥し溶媒を蒸発させ、親水化処理済の中空糸膜を作製した。

この膜に対して空孔率、初期エアフラックス、初期透水量を測定した。また、分画精度を測定し、結果を図 7 中に線 E (比較例 3)、線 F (比較例 4) で示した。また、膜断面を走査型電子顕微鏡で観察し、層の厚み、平均微細孔寸法 (マイクロフィブリル長、マイクロフィブリル間隔) を計測した。また連続通水試験を行った。

尚、各評価の測定方法は次の通りである。

〔空孔率〕

中空糸膜の微細孔にブタノールを浸透させた状態で膜重量を測定し、次いで延伸分離器で浸透しているブタノールを取り除いた後に膜重量を測定し、空孔率 0 とした中空繊維の体積、浸透したブタノールの体積から中空糸膜全体の空孔率を求めた。

〔エアフラックス〕

有効長が 5 cm である中空糸膜 100 本をポッティング樹脂で束ね、この膜束に膜外側から 98 KPa の圧力で空気を通し、膜内側から透過してくる空気量をフロート式流量計で測定した。

〔透水量〕

有効長が 5 cm である中空糸膜 100 本をポッティング樹脂で束ね、この膜束に膜外側から 98 KPa の圧力で通水し、膜内側から透過してくる水量を測定した。

〔連続通水試験〕

有効長が 10 cm である中空糸膜を 80 cm² 分、ポッティング樹脂で束ね、この膜束に膜外側から 98 KPa の圧力で日本国愛知県名古屋市の水道水を通水し、膜内側から透過してくる水量の経時変化を測定し、この通水量が初期値の 50 % に低下するまでに膜を通過した積算通水量を求めた。

〔微細孔の寸法〕

中空糸膜の微細孔にポリメタクリル樹脂を充填後、中空糸膜の繊維軸に沿った膜断面を切り出し、この膜断面を走査型電子顕微鏡で観察し、マイクロフィブ

リル長、ミクロフィブリル間隔を測定し、その平均数値を求めた。

〔分画精度〕

市販されているDOW社製ポリスチレン標準粒子を用い、種々の粒子直径毎にイオン交換水中に分散させた各溶液を用意し、この溶液を膜に通水し、膜から透過してくる溶液に対して波長320nmの吸光度を分光光度計にて測定する。この吸光度とイオン交換水の吸光度から膜により阻止されたポリスチレン標準粒子毎の割合（阻止率）を求めた。

表 1

	紡糸条件 溶融ポリマー吐出量比(1)	延伸条件			
		総延伸 倍率	冷延伸 倍率	熱延伸 倍率	熱延伸 変形速度 (min ⁻¹)
実施例 1	2.8/1.0 / 2.8	7.0	1.6	4.4	1.2
実施例 2	3.2/1.0 / 3.2	7.0	1.6	4.4	1.4
実施例 3	6.6/1.0 / 1.3	7.0	1.6	4.4	1.4
実施例 4	5.0/1.0 / 5.0	6.6	1.6	4.1	1.3
実施例 5	5.0/1.0 / 5.0	7.0	1.6	4.4	1.3
比較例 1	— / 7.7 / 1.0	7.0	1.6	4.4	1.1
比較例 2	4.0 / 1.0 / —	6.0	1.25	4.8	0.65
比較例 3		6.2	1.9	3.3	2.6
比較例 4		6.2	1.9	3.3	2.2

(1) 表記数値は、順に内側支持層／緻密層／外側支持層の溶融ポリマー吐出量比を示す。

表 2

	親水化処理後の複合化中空系膜								
	空孔率	内径	外径	内側支持層厚み	緻密層厚み	外側支持層厚み	エアフラックス	透水量	連続通水試験積算通水量
	Vol%	μm	μm	μm	μm	μm	$\times 10^3 \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{KPa})$	$\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{KPa})$	$\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{KPa})$
実施例1	77.8	229	382	32.7	11.7	32.7	15.2	36.1	65.0
実施例2	77.6	284	469	40.0	12.6	40.0	13.7	35.5	66.8
実施例3	78.0	239	360	45.0	6.8	8.6	12.2	36.7	80.5
実施例4	77.2	256	390	30.9	5.0	30.9	15.2	38.6	90.2
実施例5	78.2	252	388	31.5	5.0	31.5	15.1	35.5	90.6
比較例1	73.0	250	384		7.7	59.3	14.9	33.4	60.2
比較例2	73.5	293	437		12.2		9.5	32.1	22.5
比較例3	72.0	270	380	単層膜:膜厚55 μm			7.6	18.9	28.0
比較例4	72.0	270	380	単層膜:膜厚55 μm			8.8	21.7	32.0

表 3

	親水化処理後の微細孔平均寸法						未延伸中空繊維の X線構造解析結果	
	微細孔の平均 フィブリル長 (μm)			微細孔の平均 フィブリル間隔 (μm)			支持層単独で の未延伸中空 繊維における 結晶配向度 fc	緻密層単独で の未延伸中空 繊維における 結晶配向度 fc
	内側 支持 層	緻密 層	外側 支持 層	内側 支持 層	緻密 層	外側 支持 層		
実施例1	5.2	2.8	5.1	0.20	0.15	0.30	0.93*	0.71*
実施例2	3.9	2.1	3.7	0.15	0.15	0.22	0.93*	0.71*
実施例3	3.6	1.9	3.5	0.30	0.14	0.30	0.93*	0.71*
実施例4	4.1	1.9	4.0	0.20	0.12	0.29	0.93*	0.71*
実施例5	3.7	1.8	3.8	0.20	0.12	0.28	0.89	0.63
比較例1		1.8	4.2		0.31	0.30	0.92	0.15
比較例2	3.2	1.4		0.33	0.14		0.93	0.65
比較例3	単層膜 平均長 1.4			単層膜 平均間隔 0.13				
比較例4	単層膜 平均長 1.5			単層膜 平均間隔 0.14				

*実施例1～4では、複合化未延伸中空繊維の紡糸温度、ドラフト比が同一であり、結晶構造解析結果も共通とした。

上述した結果から、本実施例の複合化中空糸膜であれば、エアフラックス、透水量に優れ、目詰りもしにくいことがわかる。さらに、図7から、小さい粒子に対しても高い濾過性能を示し、その傾きが大きいことから孔径分布が狭く、分画精度が高いことがわかる。特に、粒子直径が $0.230\mu\text{m}$ 以上の粒子についてはほぼ全て捕獲することができる。

産業上の利用可能性

本発明の中空糸膜は、分画精度が高く、これを水濾過に用いた場合、十分な菌分画特性を発揮する。しかも、同時に高い透過流量も実現することができる。また、積算透過流量が実用上、十分大きく、目詰りしにくく、膜モジュールの長寿命化や少ない膜面積でのモジュール設計が可能である。

特に、親水化処理された複合化中空糸膜であると、水濾過膜として適している。

また、特定の等温結晶化時間を有する樹脂材料を用いて複合化中空糸膜を製造することにより、結晶の配向度、大きさを制御でき、緻密層および支持層に形成される微細孔を所望の大きさとし、安定して透水性と分画精度を共に向上させることができる。

特に、初期透水量を $25.0 \text{ L} / (\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{r} \cdot \text{KPa})$ 以上とすることにより、濾過寿命をさらに向上させることができる。

また、本発明の製造方法によれば、上述した複合化中空糸膜を容易に製造することができ、特に、結晶配向度を特定範囲内に調整することにより、上述した高性能な複合化中空糸膜が安定して得られる。

請 求 の 範 囲

1. スタックドラメラと、該スタックドラメラと結合したマイクロフィブリルにより形成された微細孔を複数有する三次元網目構造の膜が、3層以上積層した複合化中空糸膜であって、

最外層と最内層の間に位置する中間層として、最外層および最内層よりも薄く、かつ、微細孔の平均孔径が最外層および最内層の微細孔の平均孔径よりも小さい緻密層を有し、複合化中空糸膜全体としての空孔率が75vol%以上であることを特徴とする複合化中空糸膜。

2. 前記最外層および最内層の樹脂の等温結晶化時間 τ_s と、緻密層の樹脂の等温結晶化時間 τ_p が次式を満足することを特徴とする請求項1記載の複合化中空糸膜。

$$1 < \tau_p / \tau_s < 100$$

3. 最外層および最内層の各平均マイクロフィブリル長が0.5~10 μm 、平均マイクロフィブリル間隔が0.1~0.6 μm であることを特徴とする請求項1記載の複合化中空糸膜。

4. 緻密層の平均マイクロフィブリル長が0.2~5 μm 、平均マイクロフィブリル間隔が0.02~0.3 μm であることを特徴とする請求項1記載の複合化中空糸膜。

5. 最外層および最内層の各厚さは5~50 μm の範囲内にあることを特徴とする請求項1記載の複合化中空糸膜。

6. 緻密層の層厚が3~15 μm であることを特徴とする請求項1記載の複合化中空糸膜。

7. 親水性重合体からなる被覆層が形成され、マイクロフィブリルが複数本づつ結束していることを特徴とする請求項1記載の複合化中空糸膜。

8. 初期透水量が25.0 L / (m² · h r · KPa) 以上であることを特徴とする請求項1~7のいずれかに記載の複合化中空糸膜。

9. 同心円状に配設された3つ以上の吐出口を有するダイから結晶性溶融ポリマーを共押出しし、3層以上の積層構成の複合未延伸中空繊維を紡糸し、こ

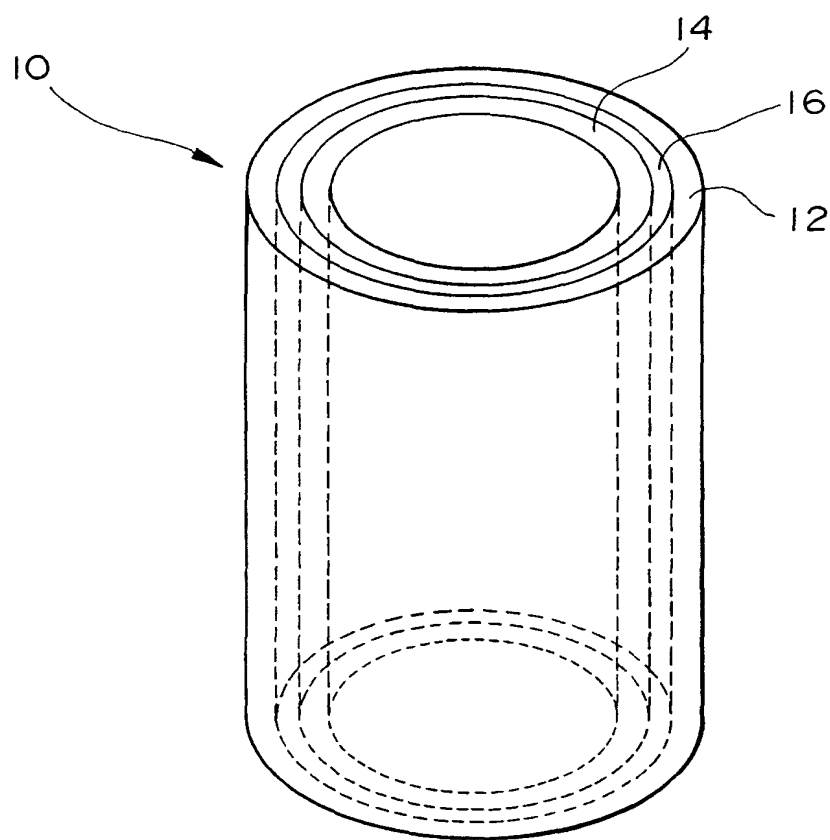
れを総延伸倍率を 5 倍以上に延伸することを特徴とする複合化中空糸膜の製造方法。

10. 結晶性溶融ポリマーを共押出しして、結晶配向度 f_c が 0.8 ~ 0.99 の最外層および最内層と、結晶配向度 f_c が 0.2 ~ 0.75 の中間層を有する複合未延伸中空繊維を紡糸し、これを延伸することを特徴とする請求項 9 記載の複合化中空糸膜の製造方法。



1 / 4

図 1





2 / 4

図 2

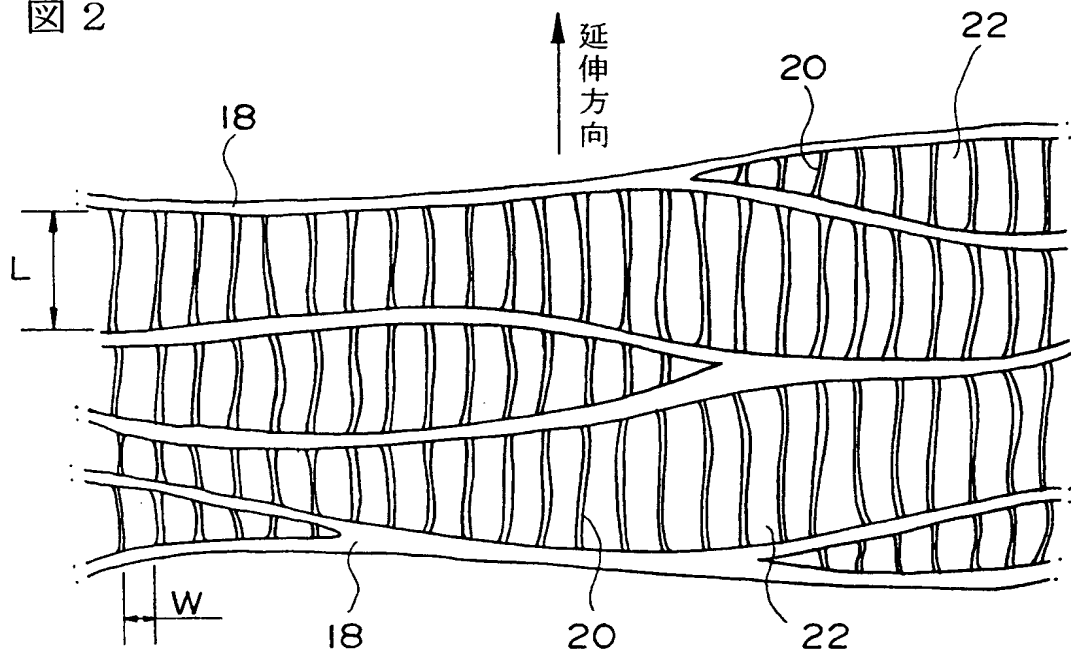


図 3

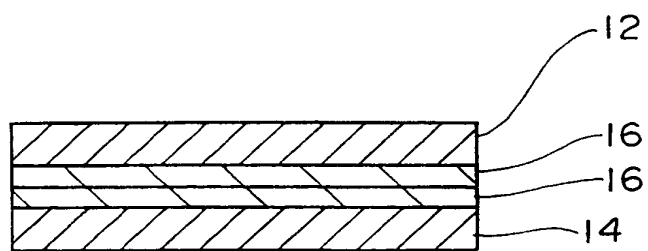
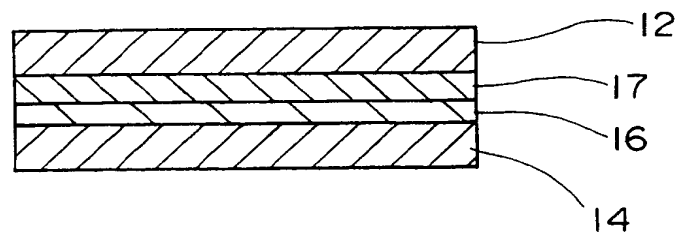


図 4





3 / 4

図 5

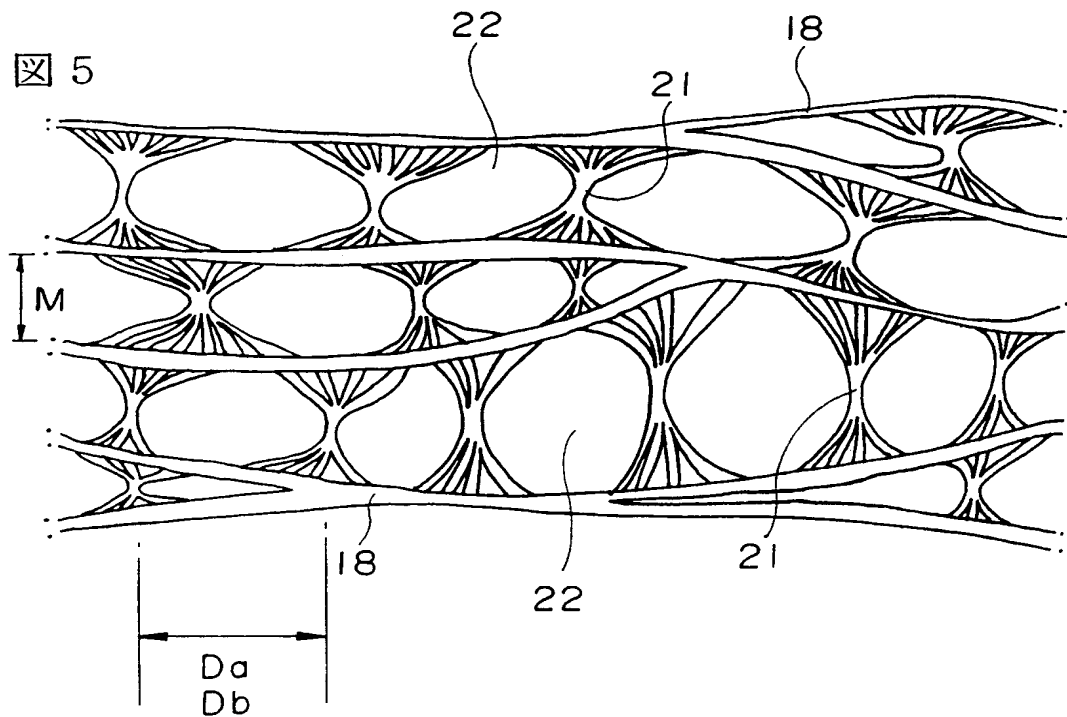


図 6

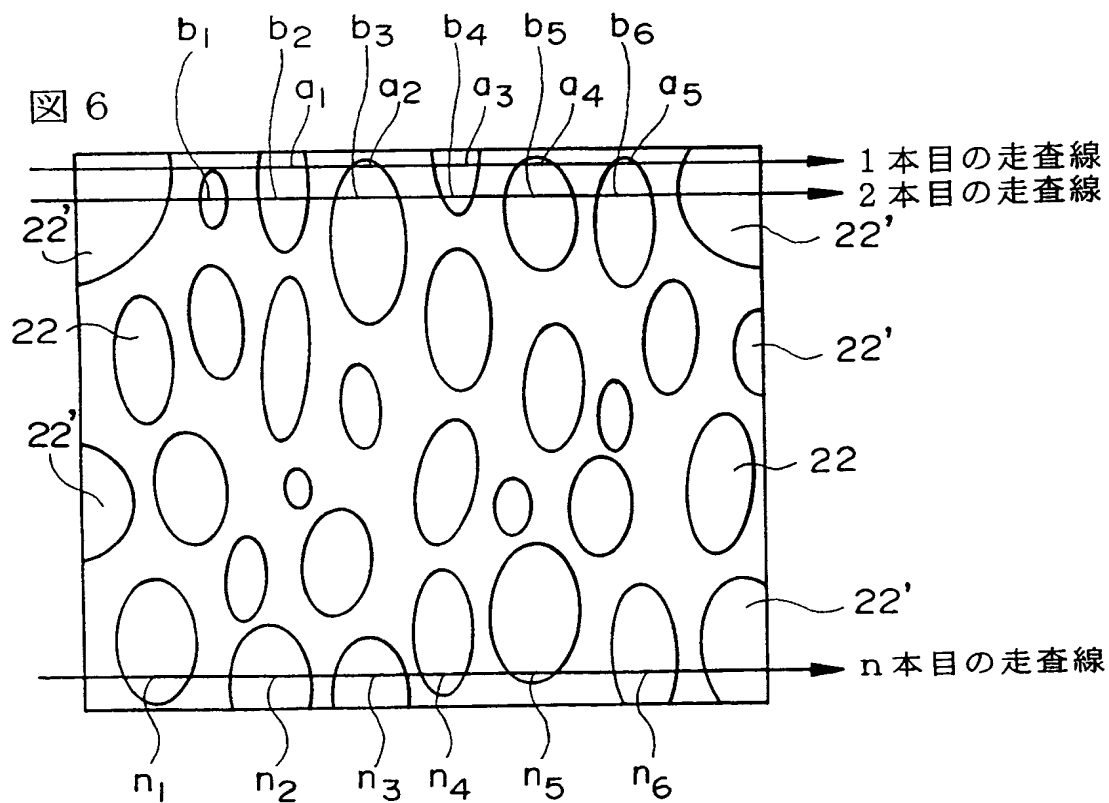
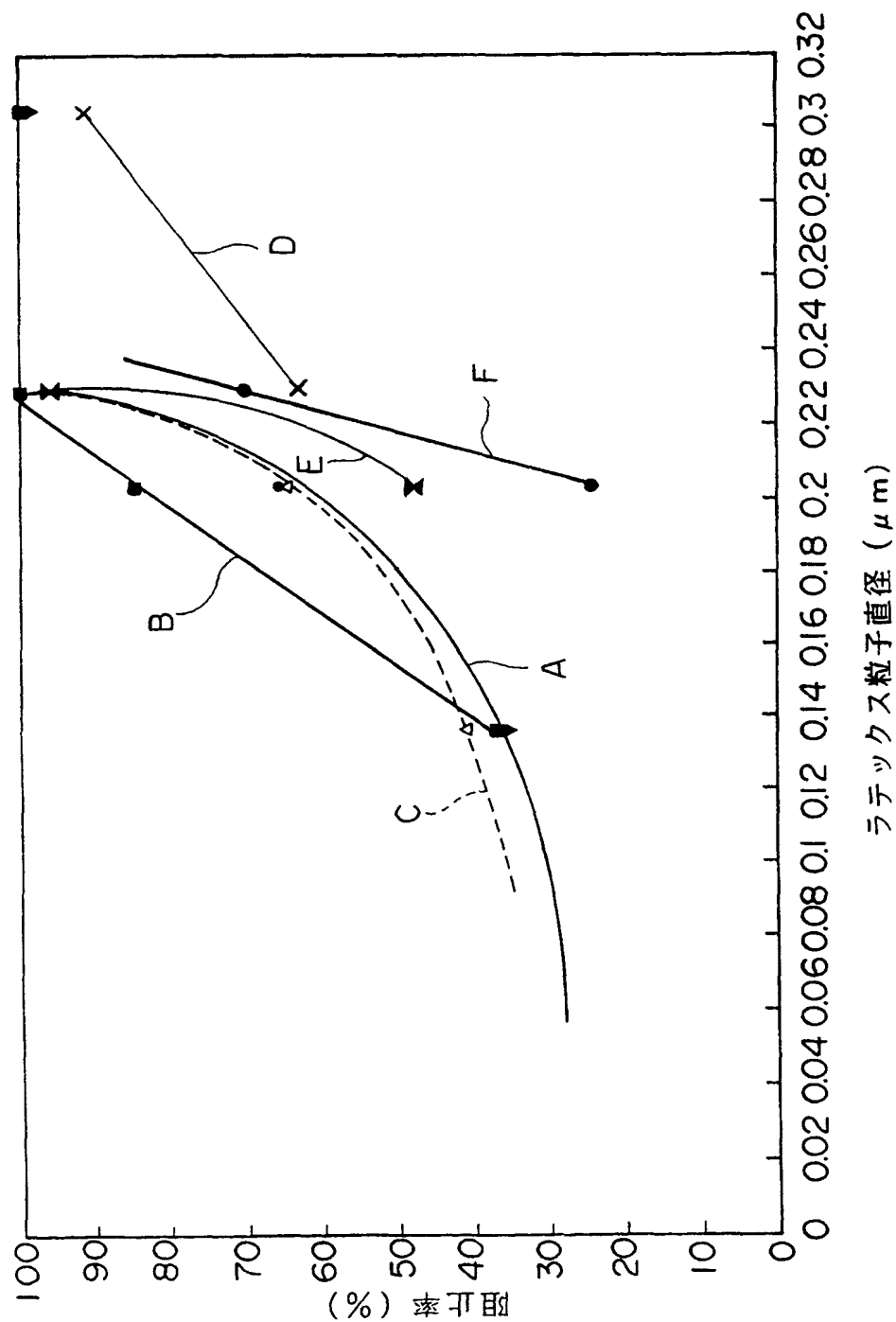




図 7





4

5

2

6

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/01245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B01D69/08, 69/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ B01D69/08, 69/12, 71/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-117643, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 6 May, 1997 (06. 05. 97) (Family: none)	1, 3-8
X	Claim 2 ; Par. Nos. [0016] to [0023], [0028], [0035] to [0043] ; Table 1	9
Y	JP, 3-169330, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 23 July, 1991 (23. 07. 91) (Family: none) Claims	1, 3-8
A	JP, 3-296424, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 3 December, 1991 (03. 12. 91) (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later than
the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority
date and not in conflict with the application but cited to understand
the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive step
when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such combination
being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
2 June, 1999 (02. 06. 99)

Date of mailing of the international search report
15 June, 1999 (15. 06. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/01245

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl[°] B01D 69/08, 69/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl[°] B01D 69/08, 69/12, 71/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996
 日本国公開実用新案公報 1971-1999
 日本国登録実用新案公報 1994-1999
 日本国実用新案掲載公報 1996-1999

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 9-117643, A (三菱レイヨン株式会社) 6. 5月. 1997 (06. 05. 97), ファミリーなし	1, 3-8
X	【請求項2】、【0016】-【0023】、【0028】、 【0035】-【0043】、【表1】	9
Y	J P, 3-169330, A (三菱レイヨン株式会社) 23. 7月. 1991 (23. 07. 91), ファミリーなし 特許請求の範囲	1, 3-8
A	J P, 3-296424, A (三菱レイヨン株式会社) 3. 12月. 1991 (03. 12. 91), ファミリーなし	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 06. 99

国際調査報告の発送日

15.06.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉水純子

4D

7738

電話番号 03-3581-1101 内線 3421



4
3
2

1
2
3